

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平5-509033

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

B 01 J 23/84  
B 01 D 53/36

識別記号

104 A  
ZAB  
104 A

庁内整理番号

8017-4G  
9042-4D  
9042-4D※

審査請求 未請求  
予備審査請求 有

⑭ 公表 平成5年(1993)12月16日

部門(区分) 2(1)

(全8頁)

⑮ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑯ 特 願 平3-513200

⑰ 出 願 平3(1991)7月24日

⑱ 翻訳文提出日 平5(1993)1月22日

⑲ 国際出願 PCT/FR91/00809

⑳ 国際公開番号 WO92/01505

㉑ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ㉒ 1990年7月25日 ㉓ フランス(FR)㉔ 90/09502

㉕ 発 明 者 モンソー、ローランス アニー

フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴィ  
クトル・ユーゴー 1695

㉖ 出 願 人 スペシアリテ・エ・テクニ  
ク・ザン・トレイトマン・ド・  
シユルフェース・エステレー  
エス

フランス国、エフ-60240 フルーリー ラ ヌーヴィレツト ジ  
イー 1

㉗ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

㉘ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR  
(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), S  
E(広域特許), US

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 一般式

$L_x L'_{1-x} M_y M'_{1-y-z} O_8$  (I)

を有し、ここに

Lはランタニドと稀土類から選択した元素を示し、

L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbおよびNaから選択した元素を示し、

MはCr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも一種の金属を示し、

φはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

$0 < x < 0.5$ ,  $0.85 < y \leq 1$ ,  $0 < z < 0.08$ ,  
 $0.85 < y + z < 1$ であるペロブスカイト型の活性相  
を有する触媒ガスの処理用の触媒。

2. LはLa、Y、Nd、Prを示し、L'はSrを示  
し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項  
1記載の触媒。

3. LがLaを示すことを特徴とする請求項1記載の触  
媒。

4. これらが押しだし成形によるものであることを特徴  
とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

5. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とす  
る請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項5記載の触媒。

7. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴  
とする請求項1または6記載の触媒。

8. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴  
とする請求項1または7記載の触媒。

9.  $0 < z \leq 0.1$ ,  $y + z < 1$ , また  $0.85 < y < 1$   
であることを特徴とする請求項1乃至8の任意1項記  
載の触媒。

10. ディーゼル機関からの煤を含む廃棄ガスの処理用  
であって特に次の式を有する触媒:

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pd_{0.001} O_8$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Ru_{0.008} \phi_{0.092} O_8$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.91} \phi_{0.09} O_8$

を使用する請求項1乃至8の任意1項記載の触媒の使  
用。

11. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の  
式を有する触媒:

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.008} \phi_{0.092} O_8$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Rh_{0.008} \phi_{0.092} O_8$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.008} Rh_{0.008} \phi_{0.084} O_8$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.99} Pt_{0.007} O_8$

$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.998} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_8$

を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の  
利用。

12. 石油燃焼ボイラーからの燃焼ガスの処理に請求項

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ソルゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でのL、L'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出発することと特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. L、L'およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L'およびMの硝酸塩はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

#### 【技術分野】

本発明は燃焼ガスの後燃焼用の触媒に関する。

#### 【背景技術】

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2種のカテゴリに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する全酸化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を窒素に還元する3元向触媒。

排気ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比表面積を有しコーデエライトハニカム(cordierite honeycomb)を覆っている安定化アルミナ層上にできるだけ細かく貴金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のシントリングとアルミナの腐蝕の為に時間と共に劣化する。

固相体が形成され、または金属が粒子の内部または外部に分離し、または製造のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の関係では制御困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無視できない量の高価

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は後燃焼用触媒の1種を提供するものである。

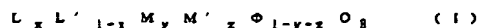
本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

#### 【発明の開示】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(perovskite)型の活性相を有する燃焼ガス処理用の触媒に関し：



ここに、

Lはランタニードと土類から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

$\phi$ はカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

$0 < x < 0.5$ ,  $0.85 < y \leq 1$ ,  $0 \leq z < 0.0$

B,  $0.85 < y + z \leq 1$ , である。

本発明の触媒としては、Lは好ましくはLa、Y、Nd、およびPrから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr、LはLaまたはNd、またMはMnまたはCoが有利である。

本発明による触媒は各種の発生源からの燃焼ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石油燃焼ボイラーからのまたは内燃機関からの燃焼ガスの処理に使用できる。

式(I)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用で、また特に煤の除去に有効である。熱重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、煤の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは燃焼が不完全で数発的であることを示しているが、一方煤と触媒との接触の場合には、大振幅の単一信号を示し、非常に良好な燃焼を証明し、従って疑いのない触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更に煤の点火温度と点火遅延と燃焼温度の差とを目だって減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロパー、または煤の燃焼による炭素の酸化物を有するガス(酸化炭素、炭化水素または窒素酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオンラクナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(I)を有するが、ここで $0 < x < 0.01$ であ

り  $0.85 < y + z < 1$  である。

カチオンラクナ存在は表面に固く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒表面の酸化現象と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車の排気ガスのような若干還元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は腐食による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていず  $Pt_{4+}$  の形のマトリックス中に包囲され、採用した製造法の為に一様である。従って、揮発性の酸化物に酸化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなシンタリングによる活性度の減少と云うような虞はない。

マンガンまたはコバルトのルテニウムによる置換は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に窒素の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルテニウムは揮発性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性相は各種の方法で合成可能である。ゾル-ゲル合成が特に推奨される。

最初の方法では珪土類、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所要の割合で(化学当量でもそうでなくとも)導入し次にくえん酸の水溶液中に注

意しながら混合して溶解する。貴金属(PtとRu)はヘキサクロロ白金酸または塩化ルテニウムの形で導入する。この溶液の固形濃度濃度中の真空中での70℃での蒸発によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450℃で焼成するが、酸化物の形成が強い発熱性であるために温度は局所的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇(5℃/h)させる。得られた固体生成物は次に粉碎して良好な結晶成長を行わせ残留有機物を除去するために6時間600℃で再度焼成する。

第2の方法では、珪土類、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所要の割合で(化学当量でもそうでなくとも)エチレングリコールに溶解したくえん酸溶液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルテニウムの形で導入する。一様化した後、混合物は250℃程度の温度に過熱して大部分の硝酸塩と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最初450℃に次に600℃に6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600℃よりも低いと所望の物質が形成されない。600℃よりも高いと、若干のシンタリングが生じて比表面積が減少して触媒の特性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または酢酸塩混合物型の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形でまたはコージエライトのような耐火物で作られたハニカムの上に沈着させて使用できる。

20乃至30μmの程度の厚さの高度に一様な沈着を作るインプレグネーション法は活性相の合成の後ウェット相においてプラネタリーグラインダー中で12時間の粉碎によってスラッジを形成すると言うこととなる。支持体は次に懸濁液中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気流によって通路の閉塞を防止する。インプレグネートした支持体は600℃の程度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション段階を必要とするアルミナ上へ沈着させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全然なしであることで区別されるがこれは白金の枯渇および貴金属の価格に関連して非常に有利である。

#### [実施例]

本発明を以下の例示を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン機関排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は直径2mm、長さ2mmの押し出しの形であり、ガスは次の組成、 $H_2O = 10\%$

$CO_2 = 13\%$

$CO = 1.25\%$

$C_3H_8 = 400ppm$

$NO = 2000ppm$

$O_2 = 0.75\%$

$N_2 = 74.76\%$ を有し、

$V V H = 1000000 H r^{-1}$

#### 例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

$L = 0.8 Sr_{0.2} Mn_y Pt_z \phi_{1-y-z} O_3$

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。表Iはガス中に存在するCOと炭化水素(HC)をそれぞれ50%および98%を炭換するのに必要とする温度の値を示す。比較の為に球状アルミナ上への白金(質量で0.3%)で構成される触媒の特性も示す。

表I

触媒

1	$Pt/Al_2O_3$
2	$La_{0.8} Sr_{0.2} MnO_3$
3	$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} \phi_{0.1} O_3$
4	$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.998} Pt_{0.001} O_3$
5	$La_{0.8} Sr_{0.2} Mn_{0.9} Pt_{0.008} \phi_{0.092} O_3$

(表I続き)

	$C_{CO50\%}$	$C_{CO98\%}$	$C_{HC50\%}$	$C_{HC98\%}$
1	350℃	>550℃	368℃	445℃
2	400℃	>550℃	368℃	400℃
3	385℃	>550℃	350℃	405℃
4	332℃	450℃	345℃	371℃
5	385℃	371℃	329℃	361℃

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性相によって得られることを示している。

## 例2

この例は3方向触媒を作る為にNO<sub>x</sub>の還元に関してM陽イオン置換ラクナに付随するルテニウムの作用と白金またはパラジウムに付随するルテニウムとラクナの作用を示す。

表IIは試験した触媒の成分を示す。

表II

触媒	成分
2	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>8</sub>
6	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> O <sub>8</sub>
7	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.1</sub> O <sub>8</sub>
8	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.01</sub> Pt <sub>0.09</sub> O <sub>8</sub>
9	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.01</sub> Pt <sub>0.082</sub> O <sub>8</sub>
10	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.01</sub> Pd <sub>0.01</sub> O <sub>8</sub>
11	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.008</sub> Rh <sub>0.008</sub> O <sub>8</sub>

表IIIはこの各種の触媒で得られた結果を纏めたものである。

表IV

触媒	CO	HC	NO
a	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
b	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.008</sub> O <sub>8</sub>		
c	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.008</sub> O <sub>8</sub> *		
d	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.01</sub> O <sub>8</sub>		
e	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.01</sub> O <sub>8</sub> *		
f	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.01</sub> Pt <sub>0.008</sub> O <sub>8</sub>		
g	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.01</sub> Pt <sub>0.008</sub> O <sub>8</sub> *		
h	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.01</sub> Pd <sub>0.01</sub> O <sub>8</sub>		
i	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.01</sub> Pd <sub>0.01</sub> O <sub>8</sub> *		
j	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pt <sub>0.008</sub> Rh <sub>0.008</sub> O <sub>8</sub>		
k	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.998</sub> Pt <sub>0.001</sub> Rh <sub>0.0001</sub> O <sub>8</sub>		

\* : 900℃で空気中で5時間熱処理させた触媒

(表の続き)

	CO	HC	NO
a	200℃	200℃	-
b	150℃	150℃	-
c	150℃	200℃	-
d	183℃	183℃	-
e	312℃	232℃	-
f	150℃	150℃	-
g	160℃	200℃	-
h	140℃	135℃	-
i	150℃	170℃	-
j	130℃	230℃	230℃
k	180℃	210℃	200℃

表III

触媒	C CO98%	C HC98%	C NO50%
2	>550℃	400℃	-
6	500℃	412℃	412℃
7	>550℃	405℃	520℃
8	480℃	400℃	560℃
9	360℃	360℃	560℃
10	370℃	350℃	545℃
11	470℃	430℃	565℃

マトリックス中へのルテニウムの導入がNO<sub>x</sub>の減少をもたらす。ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの同時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付随する白金グループからの金属の極少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

## 例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

スタート温度は、触媒が熱的な結核の実行の有無に関係なしに支持された金属型の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

## 例4: 煤の燃焼

測定は7.0重量%のカーボンブラックと1.5%のガスオイルと1.5%のエンジンオイルを含む合成煤で行った。煤のろみおよび試験のための触媒と緊密に混合した煤(煤/触媒の比は1.5重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の燃焼ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2燃焼ピークの頂点に夫々対応する温度T<sub>1</sub>とT<sub>2</sub>および燃焼の終点温度T<sub>3</sub>を示す。

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	850	870	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn O <sub>8</sub>	875	480	660
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.09</sub> O <sub>8</sub>	275	480	560

表は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になることを示している。

特表平5-509033 (5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性度が強いことを示している。

例 5

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	850	870	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub> 900℃	825	540	880
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub> 800℃	280	450	575
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> Φ <sub>0.092</sub> O <sub>2</sub> 900℃	808	525	875
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> Φ <sub>0.092</sub> O <sub>2</sub> 800℃	290	490	580

ラネニウム付きの触媒は極僅かな貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例 6

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	850	870	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.12</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	280	450	475
La <sub>0.08</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	805	490	810
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pt <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	295	485	580

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約 書

本発明は燃焼ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式  $L_x L'_{1-x} M_y M'_z \Phi_{1-y-z} O_3$  を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここでLはランタニウムと稀土類から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbまたはNaから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選定された少なくとも1種の金属であり、Φはカチオンラクナ(cation lacuna)であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0.85 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$ で、 $0.85 < y+z \leq 1$ である。本発明の触媒は特に煤の除去に関してディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用である。

補正書の翻訳文提出書(特許法第184条の8)

平成 5年 1月22日

特許庁長官殿

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

後燃焼用触媒

3. 特許出願人

名 称 スペシアリテ・エ・テクニク・ザン・トレイトマン・ド・シュルフェーズ・エスターター・エス

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号

第8セントラルビル

電話 東京(03)3580-1826 (代表)

氏 名 弁理士(6127) 佐々木 宗治

5. 補正書の提出年月日

1992年 4月 3日

および1992年10月21日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通



例5

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	850	870	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub> 900℃	325	540	860
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub> 800℃	280	450	575
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> O <sub>3</sub> 900℃	308	525	675
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Pd <sub>0.008</sub> O <sub>3</sub> 800℃	290	490	650

ラニチナ付きの触媒は極値かな貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	850	870	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pd <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub>	280	450	475
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	305	490	810
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.999</sub> Pt <sub>0.001</sub> O <sub>3</sub>	295	485	650

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

スタート温度は、触媒が熱的な枯化の真行の有無に関係なしに支持された金属型の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラクトナの両者を含む触媒について得られる。

例4: 煤の燃焼

測定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成煤で行った。煤のみのおよび試験のための触媒と緊密に混合した煤(煤/触媒の比は15重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の燃焼ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2燃焼ピークの頂点に夫々対応する温度T<sub>1</sub>とT<sub>2</sub>および燃焼の終点温度T<sub>3</sub>を示す。

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
触媒なし	350	670	720
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn O <sub>3</sub>	375	480	880
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.91</sub> O <sub>3</sub>	275	480	580

表は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラニチナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

## 請求の範囲

## 1. 一般式



を有し、ここに、

Lはランタニドと得土類から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

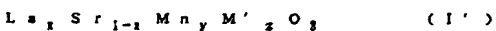
MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

φはカチオンラクトナ(cation lacuna)を示し、

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < y+z < 1であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

## 2. 一般式



を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選定された少なくとも1種の金属を示し、

0 ≤ 1-x ≤ 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y+z=1, であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. LがLaを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被着されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

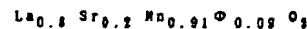
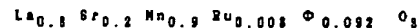
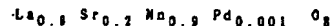
7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

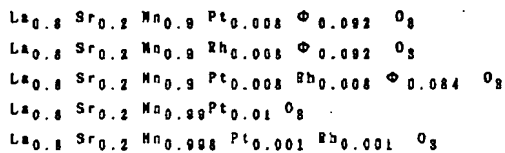
10. 0 < z ≤ 0.01, y+z < 1, また、0.85 < y < 1であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの煤を含む排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:



を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:



を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

13. 石油燃焼ボイラーからの燃焼ガスの処理に請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

14. ソル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でL、L'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

15. L、L'およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉碎して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. L、L'およびMの硝酸塩はエチレングリコール中へのくえん酸の溶液に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、硝酸塩と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成し、粉碎して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

## 国際調査報告

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's Classification, IPC Class, and/or other classification)		
IPC: BOLD 33/38; BOLD 23/00		
2. FIELD OF SEARCH		
Main Document Number: 7		
Classification System: 1		
IPC: BOLD: BOLD		
Documents searched after this document's publication		
In the field that such Documents are included in the Field's Description		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Category of Document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraph	Relevant to Class No. 4
A	EP, A, 0255625 (BEIJING POLYTECHNIC UNIVERSITY) 10 February 1988 see page 14, paragraph 2 - page 18, paragraph 1	1-3, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14
A	US, A, 4049583 (ALAN LAUDER) 20 September 1977 see the whole document	1-11, 13, 14
A	WO, A, 8905106 (ASEA ESCOM BOVERI) 15 June 1989	
A	EP, A, 0317730 (CATALYSTS AND CHEMICALS) 18 October 1989	
4. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
10 October 1991 (10.10.91)		24 October 1991 (24.10.91)
International Searching Authority		Signature of Authorizing Officer
European Patent Office		

From PCT/SE/90/00000 Received at the EPO on 10/10/91

## 国際調査報告

FR 9100409  
SA 49767

This name lists the patent family members relating to the present invention filed in the internationalized international search reports. The numbers are contained in the European Patent Office EPO file as The European Patent Office is in a way (link) for those particulars which are hereby given for the purpose of information.

10/10/91

Patent document date of search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
EP-A-0255625	10-02-88	US-A- 4820678	11-01-89
US-A-4049583	20-09-77	CA-A- 1068074	18-12-78
		CA-A- 1074081	25-03-80
		OE-A- 2446251	17-04-78
		OE-A- 2446311	17-04-78
		FR-A, B 2247281	09-05-75
		FR-A- 2247285	09-05-75
		GB-A- 1489785	25-10-77
		GB-A- 1489786	25-10-77
		JP-A- 50083295	05-07-75
		JP-A- 50078567	25-06-75
		KL-A- 7413359	14-04-78
WO-A-8905106	15-06-89	DE-A- 3741880	22-06-89
		EP-A- 0344306	08-12-89
		JP-T- 2502444	09-09-90
EP-A-0317730	18-10-89	JP-A- 1242945	19-10-89
		US-A- 4959339	25-09-90

EP 9100409

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 15/91

第1頁の続き

⑨Int. Cl.

B 01 J 23/64

識別記号

Z A B

庁内整理番号

8017-4G

⑨発 明 者	クルティエヌ, ビエール ユー ジェーヌ	フランス国、エフ-60200	コンビエーニュ、ルー	シャルル・フ アルー 5
⑨発 明 者	ジ ア ン , フ ア	フランス国、エフ-60200	コンビエーニュ、スクワール	シャル ル・ガールニエ 3
⑨発 明 者	スリラハーユ, ウーリアンジイ ー	フランス国、エフ-60200	コンビエーニュ、スクオール	カミー ユ・エス・セーシ 1